



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 38 504 A 1**

21 Aktenzeichen: P 44 38 504.8
22 Anmeldetag: 28. 10. 94
43 Offenlegungstag: 2. 5. 96

51 Int. Cl.⁶:
C 09 D 175/04
C 09 D 5/02
C 09 D 7/12
C 09 D 17/00
C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 08 G 18/66
B 05 D 1/38
// (C09D 175/04,
161:20)C09D 7/02,
7/06,C08G 18/32,
18/34,18/36,B05D
7/16,C03C 17/32

DE 44 38 504 A 1

71 Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

74 Vertreter:
U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Groß, Lutz-Werner, Dr., 45721 Haltern, DE; Stein,
Ralf, 48153 Münster, DE; Wegner, Egon, Dr., 48143
Münster, DE; Wiemann, Gudrun, 48291 Telgte, DE

54 Lackschichtformulierung zur Verwendung in wässrigen Mehrschichtlacksystemen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lackschichtformulierung zur Verwendung in Mehrschichtlacksystemen, wobei
a) sie als Bindemittel ein wasserverdünbares Polyurethanharz enthält, das eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25000 aufweist und herstellbar ist, indem
aa) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,
bb) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten,
cc) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und ggf.
dd) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen miteinander umgesetzt werden und das entstandende Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, sowie
b) Pigmente und/oder Füllstoffe enthält, wobei das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment zwischen 0,5 : 1 und 1,5 : 1 liegt.

DE 44 38 504 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Lackschichtformulierung zur Verwendung in wäßrigen Mehrschichtlacksystemen, die insbesondere für Steinschlagzuschichtschichten einsetzbar ist.

5 Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug-, insbesondere Automobilkarosserien bekannt, bei denen ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird, ggf. ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der aufzubringenden Füllerschicht eingebrannt wird, ein Füller appliziert und eingebrannt wird und eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird.

10 Die Füllerschicht hat insbesondere die Aufgabe, Unebenheiten auszufüllen und abzudecken, um den Untergrund für den nachfolgenden Decklack zu egalisieren.

Je besser diese Ausfüllung und Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes ist, desto besser ist die optische Qualität der Gesamtlackierung. Neben der optischen Qualität sind auch wichtige mechanisch-technologische Eigenschaften der Gesamtlackierung, wie z. B. Korrosionsschutz und vor allem die Resistenz gegen 15 Steinschlag und andere mechanische Angriffe ganz entscheidend von der Qualität der Füllerschicht und — falls vorhanden — der Steinschlagzwischengrundschicht abhängig.

Ein entsprechendes Verfahren, insbesondere zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien ist beispielsweise aus der EP-A-238037 bekannt.

20 Früher wurden in der Lackindustrie ganz überwiegend Einbrennlacke auf Basis organischer Lösemittel zur Herstellung der Füller- und Steinschlagzwischengrundschichten eingesetzt. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist die Lackindustrie seit einigen Jahren bestrebt, Lacke auf Basis organischer Lösemittel durch wäßrige Lacke zu ersetzen.

Die Bereitstellung derartiger wäßriger Lacke ist unter anderem aus der DE-OS 40 05 961 bekannt. Die dort beschriebenen Lacke eignen sich in dem eingangs beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Füller- bzw. 25 Steinschlagzwischengrundschichten. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um einen Lack, der als Bindemittel eine Kombination aus wasserverdünnbaren Polyurethanharzen, wasserverdünnbaren Polyesterharzen und Aminoharzen enthält.

Diese Lacke eignen sich jedoch nicht für die Anwendung in sogenannten "Naß-in-Naß-Verfahren". Abgesehen davon sind die erhaltenen Lackdicken noch nicht zufriedenstellend. Aus Kosten- und Umweltgründen ist die 30 nämlich die Automobilindustrie seit einige Jahren bestrebt, möglichst dünne Lackfilme aufzubringen, ohne daß es zu einer Qualitätseinbuße im Vergleich zu den bisher üblichen dickeren Lackschichten kommt.

Bislang wurde die in der oben erwähnten Verfahrensstufe 3 aufgetragene Lackschicht mit einer Schichtdicke von ungefähr 35 µm aufgetragen. Um Rohstoffe und Energie bei der Herstellung von mehrschichtigen Lacken, insbesondere bei der Lackierung von Automobilkarosserien, einzusparen, wurde vor allem versucht, die Dicke 35 dieser Lackschicht zu verringern. Bei Einsatz der für diese Anwendungszwecke bislang bekannten wäßrigen Lacksysteme war dies jedoch mit einer drastischen Verschlechterung der Eigenschaften der Gesamtlackierung verbunden.

Die vorliegende Erfindung hat sich demgemäß die Aufgabe gestellt, eine Lackschichtformulierung zur Verwendung in wäßrigen Lacksystemen zur Verfügung zu stellen, die in Stufe 3 des eingangs beschriebenen 40 Verfahrens eingesetzt werden können und mit denen auch dann qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden können, wenn die Schichtdicke der in Stufe 3 aufgetragenen Schicht unter 35 µm liegt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Lackschichtformulierung a) als Bindemittel ein wasserverdünnbare Polyurethanharz enthält, das eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25000, vorzugsweise 8000 bis 25000 aufweist und herstellbar ist, indem aa) ein Polyester- und/oder 45 Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen, bb) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten, cc) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und ggf. dd) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 50 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen miteinander umgesetzt werden und das entstandende Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, sowie b) Pigmente und/oder Füllstoffe enthält, wobei das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment zwischen 0,5 : 1 und 1,5 : 1 liegt.

Erfindungswesentlich ist, daß im Gegensatz zum Stand der Technik eine Lackschichtformulierung auf Basis einer physikalisch trocknenden Polyurethandispersion ohne Polyester und Aminoharze hergestellt werden kann. 55 Überraschenderweise führt die Anwendung eines nur aus Polyurethanharzen und Pigmenten bestehenden Lackes zu einem Material, das als Füller- und Steinschlagzwischengrundschicht besonders gut verwendbar ist, da es unerwartet stabil gegen mechanische Beanspruchungen, insbesondere Steinschlag und Stöße ist.

Die Komponente (a) kann aus aa), bb), cc) und ggf. dd) nach den dem Fachmann gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z. B. US-PS 4719132, DE-OS 36 28 124, EP-A-89497, EP-A-256540 60 und WO 87/03829). Als Komponente (aa) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z. B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H(-O-(CHR^1)_n)_mOH$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedrigerer, ggf. substituierter Alkylrest ist, $n=2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und $m=2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole, 65 wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Dirole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Dirole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Dirole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Diese zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.

Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte α -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Dirole eignen sich auch Polyactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt wird.

Als Komponente bb) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, sowie Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel $\text{OCN}-(\text{CR}^3)_r-\text{NCO}$, worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigeren Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Die Komponente bb) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente bb) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei — wie z. B. Triisocyananten — enthalten. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann ggf. durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Polyurethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingebaut werden. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen sorgen nach ihrer Neutralisation dafür, daß das Polyurethanharz in Wasser stabil dispergiert werden kann. Das Polyurethanharz a) soll eine Säurezahl von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der Säurezahl kann die in die Polyurethanmoleküle einzuführende Menge an zur Anionenbildung befähigten Gruppen berechnet werden.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen cc) in die Polyurethanmoleküle, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten.

Als Komponente cc) können vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente cc) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten an -ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder

bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiel für die Komponente cc) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^4 - C(CH_2 OH)_2 COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze a) können ggf. unter Mitverwendung von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen hergestellt werden (Komponente dd)). Der Einsatz der Komponente dd) führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharze. Als Komponente dd) können beispielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatome je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden.

Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente aa) und dd) eingesetzt. Als Komponente dd) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatom, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-2,5,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente dd) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z. B. durch Mitverwendung von Monoaminen darauf zu achten daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

Die Herstellung der Komponente a) gehört zum Stand der Technik und wird z. B. in der US-PS 4719132, DE-OS 36 28 124, EP-A-89497, EP-A-256540 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

Zur Neutralisierung der Komponente a) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

Wichtig ist insbesondere die Beachtung des Verhältnisses von Bindemittel zu Pigment bzw. Füllstoff. Dies liegt nach der erfindungsgemäßen Lösung zwischen 0,5 : 1 und 1,5 : 1. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 0,6 : 1 und 1,2 : 1.

Bewährt hat sich als Pigment bzw. Füllstoff Talkum. Dessen Anteil in der Gesamtmenge an Pigmenten und Füllstoffen liegt bei 20 bis 80 Gew.-%. Bevorzugt wird der Bereich von 30 bis 70 Gew.-%.

Es ist erfindungsgemäß ggf. möglich in geringen Mengen Aminoplaste zuzusetzen. Diese sollten nicht höher als 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Lackschichtformulierung ausmachen. Besser ist es, unter 5 Gew.-% zu bleiben.

Die Komponente ist ein Aminoplastharz. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind oder Iminogruppen. Vorzugsweise werden wasserverdünnbare Aminoplastharze, insbesondere wasserverdünnbare Melamin-Formaldehydharze eingesetzt.

Polyisocyanatvernetzer können ebenfalls in der Lackschichtformulierung enthalten sein. Deren Anteile liegen regelmäßig unter 30 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-%. Die Vernetzerreaktivität ist im allgemeinen niedriger als 130 Grad Celsius.

Das beschriebene erfindungsgemäße Material erlaubt überraschend erheblich niedrigere Schichtdicken als vergleichbare Materialien nach dem Stand der Technik. Diese liegen weit unter 35 μm , d. h. regelmäßig unter 15 μm . Trotz dieser geringen Schichtdicke wird eine Beständigkeit gegen Steinschlag erreicht, die Schichtdicken von 35 μm und mehr entspricht.

Das erfindungsgemäße Material kann nach Vortrocknung bei ca. 70 Grad Celsius mit Basislack oder Klarlack überschichtet werden und bei 130 Grad Celsius eingebrannt werden. Bei einer farblichen Abstimmung der erfindungsgemäßen Lackformulierung auf dem Basislack ist es sogar möglich, die Schichtdicken des Basislackes noch weiter zu reduzieren, ohne daß es zu einer Qualitätseinbuße kommt.

Die erfindungsgemäßen Lackformulierungen können neben den obengenannten Stoffen alle in der Lacktechnologie an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmittel, wie organische Säuren, weitere Pigmente und Füllstoffe, Verlaufsmittel usw. enthalten. Der Fachmann kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lacke problemlos wäbrige

Einbrennlacke herstellen, die als Steinschlagzwischengrund und/oder als Füller eingesetzt werden können. Es können aber auch wäßrige Lacke hergestellt werden, die sich für andere Anwendungszwecke eignen.

Die erfindungsgemäße Lackformulierung kann nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rackeln oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz oder Glas aufgebracht werden. Die zu lackierenden Substrate können mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen, bei dem

- 1) das Substrat mit einem Elektrotauchlack beschichtet wird,
- 2) die in Stufe 1 aufgebrachte Elektrotauchlackschicht eingebrannt wird,
- 3) die eingebrannte Elektrotauchlackschicht mit einem ersten wäßrigen Lack überlackiert wird,
- 4) die in Stufe 3 aufgetragene Lackschicht ggf. vorgetrocknet und ohne Einbrennschritt mit einem zweiten wäßrigen Lack überlackiert wird,
- 5) die in Stufe 4 aufgebrachte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und
- 6) die gesamte Lackierung eingebrannt wird.

Hierbei wird die oben beschriebene erfindungsgemäße Lackformulierung verwendet. Dies führt zu dem überraschenden Ergebnis, das Schichtdicken von 15 µm und weniger aufgetragen werden können, ohne daß es zu Qualitätseinbußen kommt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

1. Herstellung von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen

1.1 Polyurethanharz

In einem trockenen Reaktionskessel mit Thermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 480,3 g einer 73%-igen Lösung eines Polyesterpolyols (Säurezahl: 3,5 bis 4,0, hergestellt aus 39,5 Gewichtsteilen dimerisierter Fettsäure (Pripol® 1013, Hersteller: Unichema), 21,7 Gewichtsteilen Hexandiol-1,6 und 11,7 Gewichtsteilen Isophthalsäure) in Methylethylketon, 31,4 g Dimethylolpropionsäure, 169,1 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur® W, Hersteller: Bayer AG), 6,5 g Neopentylglykol und 56,2 Methylethylketon eingewogen und auf 85 Grad C erwärmt. Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 1,11% erreicht ist. Nach Abkühlen auf 78 Grad C wird mit 17,8 g Trimethylpropan und 91,3 g Methylethylketon versetzt. Sobald eine mit N-Methylpyrrolidon im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 verdünnte Probe der Reaktionsmischung eine Viskosität zwischen 12 und 15 dPas aufweist werden 57,6 g Butyldiglykol zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde lang bei 78 Grad C gehalten. Zur Überführung des so hergestellten Polyurethanharzes in eine wasserverdünnbare Form werden 11,7 g Dimethylethanolamin und 1020 g destilliertes Wasser zugegeben. Aus der so erhaltenen wäßrigen Dispersion wird anschließend das Methylethylketon bei 50 bis 60 Grad C im Vakuum abdestilliert. Dann wird der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin auf 7,2 und der Feststoffgehalt der Dispersion mit destilliertem Wasser auf 36,7 Gew.-% eingestellt.

2. Herstellung erfindungsgemäßer wäßriger Lacke

a) Wäßriger Lack

Gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen wird eine der oben beschriebenen wäßrigen Polyurethandispersionen mit entionisiertem Wasser, einem handelsüblichen Verlaufsmittel auf Basis eines wasserverdünnbaren Acrylatharzes, mit einer Lösung eines handelsüblichen Antischaummittels auf Basis eines ungesättigten verzweigten Diols, gelöst in Butyldiglykol sowie N,N-Dimethylethanolamin versetzt und mit nachbehandeltem Titandioxid vom Rutiltyp und Talkum und einem handelsüblichen Flammrußangepastet. Diese Mischung wird in eine diskontinuierliche Laborsandmühle gefüllt und dispergiert, bis eine Feinheit von max. 10 µm im Grindometer nach Hegmann erreicht ist.

Aus den Dispergiermischungen werden dann unter Zusatz von weiterer Polyurethanharzdispersion und Butyldiglykol der wäßrige Lack I hergestellt, die mit N,N-Dimethylethanolamin auf einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 und mit deionisiertem Wasser auf eine Spritzviskosität von 33 sec (DIN 4) eingestellt werden.

b) Wäßrige Lacke II und III

Lack II und III werden entsprechend Lack I hergestellt. Die Gewichtsteile ergeben sich aus der Tabelle.

3. Applikation der erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke und Prüfung der erhaltenen Lackfilme

Die erfindungsgemäßen Lacke werden mit einer elektrostatischen Hochrotationsanlage (Behr Ecobell, 45000 U/min, Ausflußrate: 120 ml/min, Spannung: 60 kV) in einem Auftrag mit einer Trockenfilmdicke von 15 µm auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttemperatur von 23 Grad Celsius und einer relativen Luftfeuchte von 60%. Die

gespritzten Tafeln wurden 5 min. bei 23 Grad Celsius abgelüftet. Anschließend wird 5 min. bei 70 Grad Celsius in einem Umluftofen vorgetrocknet. Zur Herstellung der Lackformulierung I und III wird mit einem handelsüblichen silbernen wäßrigen Metallic-Basislack elektrostatisch mit einer Trockenfilmdicke von 14 µm überlackiert. Die so erhaltene Basislackschicht wird nach einer Abluftzeit von 5 min bei 23 Grad Celsius abgelüftet und anschließender Vortrocknung von 5 min bei 70 Grad Celsius in einem Umlufttrockner mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack mit einer Trockenfilmdicke von 35 bis 40 µm überlackiert. Anschließend wird die gesamte Lackierung bei 130 Grad Celsius 30 min. lang eingebrannt.

Zur Herstellung des Aufbaus mit Lack II wird ein farbkompatibler roter wäßriger Basislack elektrostatisch mit einer Trockenfilmdicke von 16 µm angesetzt. Im übrigen wird wie beschrieben verfahren.

Die erhaltenen Lackierungen zeigten einen sehr guten Verlauf, deckten die Struktur der Elektrotacklackierung sehr gut ab und zeigten eine gute Zwischenhaftung zur Elektrotacklackgrundierung.

Die Steinschlagbeständigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Lackierungen ist trotz reduzierter Schichtdicke mindestens so hoch wie die Steinschlagbeständigkeit von Lackierungen, die gemäß DE-A-40 05 961 hergestellt worden sind.

Die Ergebnisse der betreffenden Vergleichsversuche sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

	wäßriger Lack I	wäßriger Lack II	wäßriger Lack III
Polyurethandispersion I	30,00	30,00	30,00
Verlaufsmittel	0,60	0,60	0,60
enthionisiertes Wasser	10,00	12,00	10,00
Antischaummittel	2,00	2,00	2,00
N, N-Dimethylethanolamin	0,10	0,10	0,10
Titandioxid	5,00	1,00	5,00
Talkum	10,00	10,00	10,00
Blanc Fixe(Sachtleben)	4,00	0,00	4,00
Bayferrox 180 (Bayer)	0,00	2,00	0,00
Bayferrox 130 (Bayer)	0,00	4,00	0,00
Paliogenmarron L4020 (BASF)	0,00	2,00	0,00
Aerosil R972 (Degussa)	0,20	0,20	0,20
Flammruß	0,50	0,20	0,50
Dispergiermischung	62,40	64,10	62,40
Polyurethanharzdispersion I	34,00	34,00	32,00
Cymel 327 (Cyanamid)	0,00	0,00	2,00
Butyldiglykol	2,00	1,90	2,00
enthionisiertes Wasser	1,60	0,00	1,60

Tabelle 2

Lack	I	II	III	IV**)	V**)	
Schichtdicke	15	15	15	35	15	5
Steinschlagschutzschicht						10
Einzeischlagprüfung*)	4/0	6/0	5/0	6/5	5/5	15

- *) Test besteht aus dem Beschuß einer Lacktafel im 90° Winkel mit einer Stahlkugel zum Durchmesser, mit einer Geschwindigkeit von 250 km/h, wobei das Prüfblech auf -23°C abgekühlt wurde. Auswertung erfolgt in m² Abschlagfläche/Rostgradnote. Rostgradnote von 0 sehr gut (keine Durchschläge bis zum Substrat) bis 5 (gesamte Fläche Durchschlag bis zum Substrat)
- **) Decklackaufbau entspricht Probe Lack 1 und 3.

Patentansprüche

- Lackschichtformulierung zur Verwendung in Mehrschichtlacksystemen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - sie als Bindemittel ein wasserverdünbares Polyurethanharz enthält, das eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25000, vorzugsweise 8000 bis 25000 aufweist und herstellbar ist, indem
 - ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,
 - ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten,
 - eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und ggf.
 - eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, sowie
 - Pigmente und/oder Füllstoffe enthält, wobei das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment zwischen 0,5 : 1 und 1,5 : 1 liegt.
- Lackschichtformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment zwischen 0,6 : 1 und 1,2 : 1 liegt.
- Lackschichtformulierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente und/oder Füllstoffe Talkum enthalten.
- Lackschichtformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Talkums zwischen 20 und 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Pigmenten und Füllstoffen liegt.
- Lackschichtformulierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil Talkum zwischen 30 und 70 Gew.-% liegt.
- Lackschichtformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aminoplastharze enthält.
- Lackschichtformulierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 10 Gew.-% Aminoplastharz enthält.
- Lackschichtformulierung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 Gew.-% Aminoplastharz enthält.
- Lackschichtformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyisocyanatvernetzer enthält.

10. Lackschichtformulierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 30 Gew.-% Polyisocyanatvernetzer enthält.
11. Lackschichtformulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 10 Gew.-% Polyisocyanatvernetzer enthält.
- 5 12. Lackschichtformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzerreaktivität unter 130 Grad Celsius liegt.
13. Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Lackierungen, bei dem
 - 1) das Substrat mit einem Elektrotauchlack beschichtet wird,
 - 2) die in Stufe 1 aufgebrachte Elektrotauchlackschicht ggf. vorgetrocknet und eingebrannt wird,
 - 10 3) die eingebrannte Elektrotauchlackschicht mit einem ersten wäßrigen Lack überschichtet wird,
 - 4) die in Stufe 3 aufgetragene Lackschicht ggf. vorgetrocknet und ohne Einbrennschritt mit einem mit einem zweiten wäßrigen Lack überschichtet wird,
 - 5) die in Stufe 4 aufgebrachte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und
 - 6) die gesamte Lackierung eingebrannt wird,
- 15 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe 3 eine Lackschichtformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackformulierung in einer Schichtdicke von weniger als 35 µm, vorzugsweise 15 µm aufgetragen wird.
- 20 16. Verwendung der Lackformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Steinschlagschutzschicht in wäßrigen Mehrschichtlacksystemen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65